

(Translation for 94112487.8)

Abstract:

A Ceramic Metal Compound Membrane Reactor that transform carbinol steam to hydrogen. This reactor consists of an ultra-thin palladium or silver palladium membrane tube that creates an infuse module. The circular module between the stainless steel tube and the palladium membrane tube creates the reaction module. The carbinol hydrogen transforming catalyst will be placed inside the reaction module. Its characteristic is the thickness of the silver palladium membrane of the ceramic tube used in the reactor is 1-10 μm . The palladium silver content of the palladium membrane is palladium 70-100%, and silver: 0-30%. This reactor can be used in 250-300°C reaction temperature and pressurizes the operating mode to prepare the pure hydrogen. The hydrogen purity reaches 100%. Carbinol conversion rate is 80%, H_2 returns-ratio is 90% and the membrane traverse rate is 60-150ml/cm².min.atm^{1/2}

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C01B 3/32

C01B 3/50

B01D 53/22

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94112487.8

[45]授权公告日 1999年11月10日

[11]授权公告号 CN 1046251C

[22]申请日 94.9.2 [24]颁证日 99.10.23

[21]申请号 94112487.8

[73]专利权人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116012 辽宁省大连市西岗区中山路161号

[72]发明人 吴迪儒 付桂芝 洪学伦

孙立新 袁 权

[56]参考文献

JP63-295402 1988.12.1 C01B3/32

SU1197998 1985.12.15 B01B3/50

审查员 倪 骏

[74]专利代理机构 中国科学院沈阳专利事务所

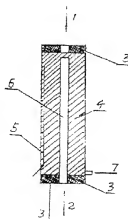
代理人 夏 霆

权利要求书1页 说明书4页 附图页数2页

[54]发明名称 一种陶瓷金属复合膜反应器和其制备及应用

[57]摘要

一种甲醇水蒸汽转化制氢用陶瓷金属复合膜的反应器,该反应器包括以陶-超薄金属钯或钯银合金膜管内壁构成渗透腔,以不锈钢管与钯膜管外壁之间的同心环形空间构成反应腔,在反应腔内装填甲醇分解制氢催化剂,其特征在于反应器所用陶瓷基管上镀有的钯银金属膜厚度为1~10 μ m,组成金属膜的钯银含量分别为钯70~100%,银0~30%。采用本发明反应器可在250~300℃反应温度并加压操作方式制备纯氢。氢纯度达100%,甲醇转化率80%,H₂回收率90%,膜透量达60~150ml/cm²·min·atm^{1/2}。



权 利 要 求 书

1. 一种甲醇水蒸汽转化制氢用陶瓷金属复合膜的反应器,该反应器包括以陶-超薄金属钯或钯银合金膜管内壁构成渗透腔,以不锈钢管与钯膜管外壁之间的同心环形空间构成反应腔,在反应腔内装填甲醇分解制氢催化剂,其特征在于反应器所用陶瓷基管上镀有的钯银金属膜厚度为 $1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$,组成金属膜的钯银含量分别为钯 70~100%,银 0~30%。

2. 一种如权利要求1所述反应器的制备,其特征在于所述陶瓷基管的制备过程是陶瓷基管经表面处理后形成平均孔径为 $0.02\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 的陶瓷基,再浸渍Pd核,使活化点在基膜表面和孔内形成,煅烧、化学镀、真空热处理,浸渍Pd核、煅烧和化学镀可重复进行,化学镀液中含有0.01~1%(体积)的表面活性剂。

3. 一种权利要求1所述陶瓷金属复合膜反应器在甲醇水蒸汽转化制氢中的应用,其特征在于反应温度为 $150\sim 300^{\circ}\text{C}$,反应腔压力为 $0\sim 4\text{ MPa}$,渗透腔压力为 $-0.2\sim 0.5\text{ MPa}$ 。

说 明 书

一种陶瓷金属复合膜反应器及其制备及应用

本发明属化学工业领域,具体说是一种无机膜反应器的制备和氢气的提取工艺。

甲醇水蒸汽转化制氢反应是工业上常用的一种制氢方法,包括甲醇水蒸汽催化转化为含氢、一氧化碳、二氧化碳及未反应的甲醇和水的富氢气体,再分离出粗氢、纯氢,这类技术的缺点在于工艺复杂,氢回收率、氢纯度不很理想,分离成本高,并且由于受化学平衡限制,氢产率低。

日本专利(昭63-295402)提出了用多孔玻璃-Pd-Cu复合膜反应器来制取氢的方法,该方法采用膜反应器,使反应-分离同步进行,打破了化学平衡限制,使转化率得到提高,但该方法为获得高的氢产率和防止氢脆的发生,采用较高的操作温度,能耗高,且该方法产气量低,直接产品是氢和氦的混合气,而不是纯氢,很难分离。

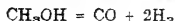
本发明的目的是针对上述存在的缺点,提供一种可制备纯氢的金属复合膜反应器,以及用该反应器制氢的方法。

本发明以陶-超薄金属钯(或钯银合金)膜管内壁构成渗透腔,以不锈钢管与钯膜管外壁之间的同心环形空间构成反应腔,在反应腔内装填甲醇分解制氢催化剂,组成一个可操作的制纯氢的膜反应器。膜反应器的陶瓷基管上镀有钯银金属膜厚度为 $1\sim 10\mu\text{m}$,金属膜为Pd-Ag合金,Pd-Ag(钯银)合金的含量分别为钯(Pd): $70\sim 100\%$,银: $0\sim 30\%$ 。

本发明的复合膜的制备方法是將市售陶瓷基管经表面处理,再以化学镀Pd或化学镀Pd-Ag的方法获得。具体说是陶瓷基管经表面处理形成平均孔径为 $0.02\sim 3\mu\text{m}$,最好为 $0.07\sim 1.0\mu\text{m}$ 之间的陶瓷基,再浸渍Pd核,使活化点在基膜表面和孔内形成,煅烧、化学镀、真空热处理,浸渍Pd核、煅烧和化学镀可重复进行,化学镀液中含有 $0.01\sim 1\%$ (体积)的表面活性剂,这样就得到了陶瓷金属复合膜。钯银活化点不仅形成在基膜表面,而且主要形成在孔内,制得钯银膜的一部分进入基膜孔内。

将条状陶瓷金属复合膜与不锈钢套管构成膜反应器,陶瓷管内腔为渗透腔,陶瓷管与不锈钢套管同构成反应腔,内填催化剂——系市售铜系催化剂,甲醇水蒸汽进

入反应腔,在催化剂作用下分解制氢,其反应式如下:



原料水甲醇摩尔比为1.0~2.5,最好为:1.0~1.3。

反应温度为150℃~300℃,最好为250℃~300℃

反应腔压力:0~4 MPa(表压),最好为:0.2~1.5 MPa(表压)

渗透腔压力:-0.2~0.5 MPa(表压),最好为:0~0.1 MPa(表压)

更换反应腔中的催化剂和原料,即可适应其它制氢反应,如氨分解反应、肼分解反应,烃类水蒸汽转化制氢反应等。

本发明的陶瓷金属复合膜由于金属层与基体结合牢固,金属层为超薄层,内应力小,因而在150℃~300℃低于氢脆温度下分离纯氢,透量达60~150 ml/cm²·min·atm^{1/2},连续使用1000小时以上不发生氢脆或断裂,氢产率80%,氢回收率90%,反应温度降低,能耗低,反应与分离同步,操作方便,设备投资少。本发明打破了陶瓷金属复合膜制氢只能在300℃以上的惯例,在反应产生的氢的纯度达100%,产气规模1 l~1 m³/h。

图1为膜反应器结构;

图2为制氢流程图;

图3为1000小时反应图;

图4为不同进料量、压力下的氢转化率。

1. 原料(甲醇+水);2. 纯H₂;3. 密封圈;4. 催化剂;5. 热电偶;6. 陶瓷金属复合膜;
7. N₂+H₂混合气(还原催化剂);8. N₂;9. 甲醇+水混合原料;10. 转子流量计;11. 计量泵;
12. 预热器;13. 加热器;14. 膜反应器;15. 湿式流量计;16. 冷却器;17. 压力表;
GC: 气相色谱仪;t: 小时数;P: 压力(单位0.1 MPa);R: 转化率;d: 氢纯度。

下面结合实施例和附图做进一步说明:

实施例1 陶-Pd复合膜的制备

取市售厚度为1 mm、内径18 mm、长400 mm的一端封闭的圆柱形陶瓷管,用稀碱液(KOH, 0.1N)清洗,再置于沸腾的蒸馏水中煮沸30分钟,100℃下干燥6小时。配制0.2N的PdCl₂溶液,加入1N HCl溶液10 ml,将处理过的陶瓷基管置于上述PdCl₂溶液中,室温浸渍15小时,取出在650℃下焙烧5小时,干燥冷却后,在配制好的镀液

中化学镀Pd, 温度为30℃, 时间2 h, 在抽真空200℃下热处理, 再置于PdCl₂溶液中浸渍10小时, 于650℃下焙烧5小时, 干燥冷却后, 再化学镀Pd 3小时, 于抽真空200℃下处理得陶-Pd复合膜, Pd膜厚3 μm。

镀液组成: PdCl₂ 6g/l, EDTA 67g/l, NH₃·H₂O 350ml/L, N₂NNH₂ 0.5ml/L, 表面活性剂: 1% (体积), 乙烷基磺酸钠。

制得的陶瓷-Pd复合膜, 有效面积70 cm², 300℃下, H₂透量为80 ml/cm²·min·atm^{1/2}, 于150℃下分离H₂无氢脆发生, 是由于Pd膜与毛孔基体结合牢固, 机械强度增加, 金属层薄, 内应力小。

实施例2 陶瓷-Pd-Ag复合膜的制备

取市售的厚度为1 mm, 内径为18 mm, 长度350 mm的一端封闭的圆柱形陶瓷管, 基膜的表面处理、浸渍Pd粒、煅烧及化学镀等步骤同实施例1中的条件, 镀Pd液组成亦相同, 在化学镀Pd后, 再以镀Ag液化学镀Ag, 温度30℃, 时间5小时, 再置于镀Pd液中化学镀Pd 2小时, 经真空热处理8小时, 温度850℃, 即得陶瓷-Pd-Ag复合膜。

镀Ag液组成:

[Pd(NH₃)₄]Cl₂·H₂O 0.5 g/l

AgNO₃ 5 g/l

EDTA 36 g/l

NH₃·H₂O 400 ml/l

H₂NNH₂ 0.5 ml/l

通过测定镀液的组成变化来确定是否达到要求的Pd-Ag比率。

以上方法得到的陶瓷-Pd-Ag膜, 有效膜面积为60 cm², 膜厚为10 μm, 300℃下透H₂量为: 65 ml/cm²·min·atm^{1/2}, 在250℃下无氢脆发生。

实施例3 膜反应器

如图1所示, 陶瓷金属复合膜管6的内管形成渗透腔, 与复合膜管同心的不锈钢管7作为反应器壁, 不锈钢管与复合膜管之间用“O”形圈3密封, 形成反应腔, 反应腔内填充市售铜系催化剂4, 即构成膜反应器, 见图2。

实施例4

如图1构建反应装置, 采用实施例3的膜反应器, 采用实施例2中的陶瓷中Ag复合膜, 在反应器外有一组加热器, 反应温度300℃, 反应腔压力0.8 MPa, 甲醇进料为45 g/h, 水甲摩尔比为1:1, 得到甲醇转化率80%, 氢回收率90%, 产品氢纯度达

100%。

计算公式如下:

$$\text{甲醇转化率} = \frac{\text{反应腔H}_2\text{气量 (mol/h)} + \text{渗透腔H}_2\text{量 (mol/h)}}{\text{进料甲醇量 (mol/h)} \times 3}$$

$$\text{氢回收率} = \frac{\text{反应腔H}_2\text{气量 (mol/h)} + \text{渗透腔H}_2\text{量 (mol/h)}}{\text{渗透腔氢气流 (mol/h)}}$$

实施例5 寿命考察

取实施例1中的陶瓷-Pd复合膜膜管,管长450 mm,有效膜面积65 cm²,膜透量为67 ml/cm²·min·atm^{1/2},如实施例3装配成膜反应器,如实施例4构置装置,催化剂用量50 g,甲醇进料量30 g/h,水甲醇摩尔比为1:1,反应腔压力0.4 MPa,渗透腔压力为0,在300℃下反应1000小时,结果如下,以渗透腔H₂纯度与时间做图,见图3。

实施例6 条件考察

同实施例5建立膜反应装置,考察不同反应压力和甲醇进料量对转化率的影响,甲醇进料量分别为54 g/h, 70 g/h, 100 g/h, 反应压力为0~1.5 MPa(表压)范围内,甲醇转化率随压力增大而增大,在相同压力下,甲醇转化率随进料量增大而减小,见图4。

实施例7

同实施例5构建装置,考察膜在250℃下的低温性能,甲醇进料量分别为56 g/h, 100 g/h, 稳态操作100小时后,卸下膜管,未发现氢脆,断裂现象。

说明书附图

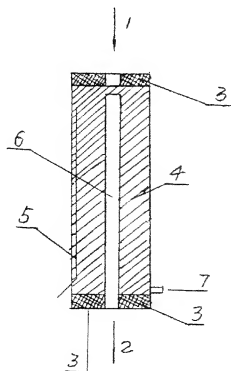


图 1

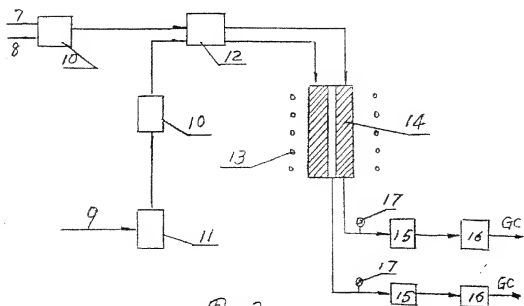
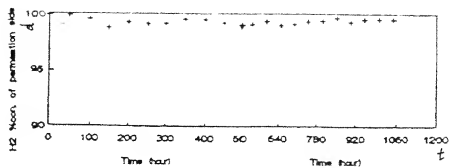
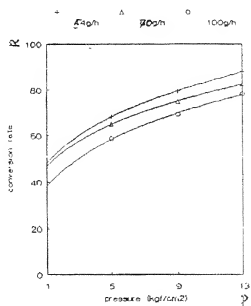


图 2



12 3



12 4